



TITLE:

Effect of solvation inhomogeneity on intramolecular proton transfer reaction in room temperature ionic liquids studied by steady-state and time-resolved fluorescence spectroscopy(Digest_要約)

AUTHOR(S):

Suda, Kayo

CITATION:

Suda, Kayo. Effect of solvation inhomogeneity on intramolecular proton transfer reaction in room temperature ionic liquids studied by steady-state and time-resolved fluorescence spectroscopy. 京都大学, 2013, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2013-09-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k17850>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

論文題目 : Effect of solvation inhomogeneity on intramolecular proton transfer reaction in room temperature ionic liquids studied by steady-state and time-resolved fluorescence spectroscopy

(定常蛍光及び時間分解蛍光分光法を用いた分子内プロトン移動反応への溶媒和不均一性効果の研究)

氏名 : 須田佳代

(1) 序

常温で液体状態で存在する塩であるイオン液体は、これまでにない構造をもつ液体として多くの研究者に着目されている。イオン液体を構成するカチオンは電荷を帯びた部分と、疎水的な部分を持ち、そのためイオン液体は不均一な構造をもつことが指摘されてきた。またイオン液体中に溶けた分子は、こうした構造の不均一性を反映して、不均一な溶媒和をうけていることが様々な実験から指摘されてきたが、これが化学反応の収率やそのダイナミクスにどのような影響を与えるかは具体的には検討されてこなかった。本研究では 4-N,N'-ジエチルアミノ-3-ヒドロキシフラボン (DEAHF) の電子励起状態における分子内プロトン移動反応に着目した。DEAHF は基底状態では Normal 体で存在し、光励起すると分子内プロトン移動反応を起こし Normal 体から Tautomer 体を生成する。この反応はイオン液体中で励起波長に依存し、その収率が変化することが近年明らかにされたが、その詳細は不明なままであった。本研究では、アルキル鎖長が種々に異なるカチオンをもちいて、その励起波長依存性を定量的に明らかにするため、詳細な定常蛍光測定と、光カーゲート法を用いた時間分解蛍光測定を行った。また、いくつかのイオン液体では基底状態での異性化反応がおこることを発見しその詳細を検討した。

(2) 実験方法

DEAHF は励起状態の Normal 体ならびに Tautomer 体の両方から蛍光を発する。Tautomer 体の蛍光は Normal 体よりも長波長側に現れるため、両者の蛍光を同時に測定し、その強度や時間変化をしらべることで反応の収率や反応速度を検討することが可能となる。

定常蛍光の測定には、一般的な定常蛍光測定装置を用いて、380nm から 450nm までの様々な励起波長を用いた。測定は室温 (25℃) で行った。

時間分解蛍光の測定には、フェムト秒 Ti:Sapphire レーザーをベースとする光カーゲートシステムを用いた。光カーゲート法では、ゲートパルスが誘起する極短時間の複屈折効果を利用して、蛍光を時間分解測定する手法であり、今回我々は Optical Parametric Amp をシステムに導入することで、励起波長が可変なシステムを構築した。今回は 400nm から 450nm までを励起波長として用いた。サンプルはマイクロギアポンプを用いてフローをしながら測定を行い、光励起によるダメージを最小限におさえた。また、サンプルからの蛍光は放物面鏡で集光し平行光とし、レンズを用いてカー媒体へと集光した。カー媒体にはベンゼンを用いた。検出器には ICCD カメラを用いることで、時間的にもゲートをかけ、S/N を向上させることに成功した。測定は室温 (21℃) で行った。

イオン液体としては、一つの側鎖をメチル基に固定し、こう一方の側鎖をエチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基と系統的に変化させたイミダゾリウム系のイオン液体と、様々な長さのアルキル鎖を持つホスホニウム系、アンモニウム系イオン液体を用いた。アニオンにはもっぱらビストリフルオロメタンスルホンイルイミドを利用した。

（３）定常蛍光測定の結果と考察

定常蛍光測定の結果、同じ励起波長で測定した結果を比較した場合、イオン液体のアルキル鎖長が長いほど **Tautomer** 体の収率が大きいことが明らかとなった。それはカチオンの種類に依存しなかった。また励起状態での反応収率は励起波長に大きく依存すること、またカチオンのアルキル鎖が長いほどその依存性が顕著であることが明らかとなった。特に非常に長いアルキル鎖を持つホスホニウム系イオン液体では、短波長励起ではあまり極性の高くない溶媒中での値に近い収率を、長波長励起においては極性溶媒中での値と同等の収率を示した。これは、イオン液体の不均一な溶媒効果であると考えられる。これらの依存性を、イオン液体を構成するカチオンのアルキル鎖の炭素の数と相関をとると非常によい線形の相関が成り立つことが明らかとなった。一方で、これらの量はイオン液体のイオン濃度（単位体積当たりのイオン数）とも比較的よい相関を示すことが明らかとなった。

（４）時間分解蛍光測定の結果と考察

定常蛍光測定での結果に対する考察をさらに深めるため、光カーゲート時間分解蛍光検出法を用いて、DEAHF の反応ダイナミクスが励起波長やイオン液体のカチオンのアルキル鎖長にどのように影響を受けるかを詳細に検討した。励起波長には 400nm、430nm、450nm を用いた。時間分解スペクトルで観測すると、励起直後に高エネルギー側に **Normal** 体の励起状態に由来する蛍光が現れ、時間とともにその蛍光強度が弱くなり低エネルギー側にストークスシフトしていくとともに、低エネルギー側に **Tautomer** の励起状態に由来する蛍光が立ち上がる。200ps のスペクトルを比較すると、430nm で励起されたスペクトルは 400nm で励起されたスペクトルと比べて **Tautomer** 体の蛍光が弱くなっており、200ps までのダイナミクスが励起波長に大きく依存していることがわかった。この結果は他のイオン液体でも同様であった。これらの 200ps までの励起状態での擬似的化学平衡、**Tautomer** 体の生成速度は、定常蛍光で評価されたように、カチオンのアルキル鎖の炭素の数あるいはイオン濃度と相関が取れることを明らかにした。**Normal** 体の溶媒和ダイナミクスの励起波長依存性や理論計算との比較により、溶媒和の不均一性とそのダイナミクスによって反応収率が影響を受けていることが明らかとなった。以上の結果から、イオン液体の不均一性の指標として、極性の指標としてイオン濃度、非極性の指標としてアルキル鎖の数が代表的な値として用いられることを明らかにした。

（５）基底状態における異性化反応

DEAHF は光励起状態でのみ **Tautomer** 体を生成すると報告していた。しかしながら申請者は、 BF_4 アニオンを有するイミダゾリウム系イオン液体中では、基底状態で **Tautomer** 体に由来すると考えられる光吸収が存在することを明らかにし、定常蛍光などの物性を評価した。またその生成量が、サンプルの調整時間や水分量に大きく依存することを明らかにした。水分量が多いと **Tautomer** 体の生成量が減り、サンプルを再度真空乾燥させ水分量を減らすと **Tautomer** 体の生成量は再度増えた。水分量に対し、可逆的であることを明らかにした。またサンプルの調整時間が長い方が **Tautomer** 体の生成量は多く、それは数時間から数か月という非常に幅広い時間領域で起こることを明らかにした。

（６）まとめ

本研究では、DEAHF の励起状態ならびに基底状態におけるプロトン移動反応を題材として、イオン液体中における不均一な溶媒和が反応ダイナミクスに与える影響について詳細な実験的な検討を行い、不均一性の指標を導入し、化学反応に対する効果を明らかにすることに成功した。